

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/058789 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 53/06**,
C23C 18/08, C07F 1/08, C23C 16/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014275

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Dezember 2004 (15.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 60 046.9 18. Dezember 2003 (18.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WITTENBECHER**,
Lars [DE/DE]; G 7, 18, 68159 Mannheim (DE). **LANG**,
Heinrich [DE/DE]; Am Zeltrain 6a, 09125 Chemnitz (DE).
SHEN, Yingzhong [CN/CN]; Room 51-404, Weigang Xi
2#, Nanjing 210016 (CN).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 8. Dezember 2005

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPPER (I) FORMATE COMPLEXES

(54) Bezeichnung: KUPFER(I)FORMIATKOMPLEXE

(57) **Abstract:** Copper (I) formate complexes of general formula $L_nCu(HCOO) \cdot x COOH$ are decomposed in order to separate metallic copper, wherein x is a number from 0 to 10, n amounts to, 2, 3 or 4 and the n ligands L represent, independent of one another, one of the following ligands: a phosphane of formula $R^1R^2R^3P$; a phosphite of formula $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$; an isocyanide of formula R^1-NC ; an alkene of general formula $R^1R^2C=CR^3R^4$; or an alkyne of general formula $R^1C\equiv CR^2$; wherein R^1 , R^2 , R^3 and R^4 represent, independent of one another, hydrogen, a linear or branched, optionally partly or fully fluorinated alkyl, aminoalkyl, alkoxyalkyl, hydroxyalkyl, phosphinoalkyl or aryl radical having up to 20 carbon atoms, with the exception of triphenylphosphino-copper (I) formate and 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane-copper (I) formate.

(57) **Zusammenfassung:** Kupfer(I)formiatkomplexe der allgemeinen Formel $L_nCu(HCOO) \cdot x HCOOH$, wobei x eine Zahl von 0 bis 10 ist, n 1, 2, 3 oder 4 beträgt und die n Liganden L unabhängig voneinander jeweils einen der folgenden Liganden bedeuten: ein Phosphan der Formel $R^1R^2R^3P$; ein Phosphit der Formel $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$; ein Isocyanid der Formel R^1-NC ; ein Alken der allgemeinen Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$; oder ein Alkin der allgemeinen Formel $R^1C\equiv CR^2$; wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten, wahlweise teilweise oder vollständig fluorierten Alkyl-, Aminoalkyl-, Alkoxyalkyl-, Hydroxyalkyl-, Phosphinoalkyl- oder Arylrest mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten; ausgenommen Triphenylphosphino-Kupfer(I)formiat und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan-Kupfer(I)formiat; werden zur Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt.



WO 2005/058789 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C53/06 C23C18/08 C07F1/08 C23C16/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C23C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G.A. BOWMAKER, EFFENDY, J. V. HANNA, P.C. HEALY, J.C. REID, C.E.F. RICKARD, A.H. WHITE: "Crystal structures and vibrational and solid-state (CPMAS) NMR spectroscopic studies in the tris(triphenylphosphine)-copper(I) and -silver(I) formate systems" J. CHEM. SOC., TRANS., vol. 5, 2000, pages 753-761, XP008053157 page 754, left-hand column	1,2,6,7
X	B. HAMMOND, F.H. JARDINE, A.G. VOHRA: "Carboxylatocopper(I) complexes" J. INORG. NUCL. CHEM., vol. 33, 1971, pages 1017-1024, XP002347077 tables 1,2,4	1,2



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2005

Date of mailing of the international search report

18/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gault, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014275

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	C. BIANCHINI, C.A. GHILARDI, A. MELI, S.MIDOLLINI, A. ORLANDINI: "Reactivity of Copper(I) tetrahydroborates toward CO ₂ and COS. Structure of (triphos)Cu(nl-02CH)" INORG. CHEM., vol. 24, no. 6, 1985, pages 924-931, XP002347078 page 925 pages 927-928; compounds 7,8,10-14 -----	1,2
X	B. BEGUIN, B. DENISE, R.P.A. SNEEDEN: "Hydrocondensation of CO ₂ . II. Reaction of carbon dioxide and carbon monoxide with 'HCuPPh3!'" J. OF ORGANOMET. CHEM., vol. 208, 1981, pages C18-C20, XP002347079 cited in the application abstract -----	1,2
X	N. MARSICH, A. CAMUS, G. NARDIN: "Reaction of carbon dioxide with arylcopper(I) complexes containing tertiary phosphines" J. ORGANOMETAL. CHEM., vol. 239, 1982, pages 429-437, XP002347080 cited in the application page 435, last paragraph -----	1,2
A	C. BIANCHINI, C.A. GHILARDI, A. MELLI, S. MIDOLLINI, A. ORLANDINI: "Facile reduction of carbon dioxide, carbonyl sulfide and carbon disulfide by copper(I) borohydride. X-ray crystal structure of the complex '(triphos)Cu(02CH)!'" J. ORGANOMETAL. CHEM., vol. 248, 1983, pages C13-C16, XP002347081 cited in the application the whole document -----	1,2
A	WO 03/053895 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 3 July 2003 (2003-07-03) claims 1,9 -----	1-12
A	MJ. MOUCHE, JL. MERMET, M. ROMAND, M. CHARBONNIER: "Metal-organic chemical vapor deposition of copper using hydrated copper formate as a new precursor" THIN SOLID FILMS, vol. 262, 1995, pages 1-6, XP002347082 cited in the application page 1 -----	9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014275

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 03053895	A	03-07-2003	AU	2002357160 A1		09-07-2003
			CN	1602314 A		30-03-2005
			EP	1461345 A2		29-09-2004
			JP	2005513117 T		12-05-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014275

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C53/06 C23C18/08 C07F1/08 C23C16/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C23C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	G.A. BOWMAKER, EFFENDY, J. V. HANNA, P.C. HEALY, J.C. REID, C.E.F. RICKARD, A.H. WHITE: "Crystal structures and vibrational and solid-state (CPMAS) NMR spectroscopic studies in the tris(triphenylphosphine)-copper(I) and -silver(I) formate systems" J. CHEM. SOC., TRANS., Bd. 5, 2000, Seiten 753-761, XP008053157 Seite 754, linke Spalte	1,2,6,7
X	B. HAMMOND, F.H. JARDINE, A.G. VOHRA: "Carboxylatocopper(I) complexes" J. INORG. NUCL. CHEM., Bd. 33, 1971, Seiten 1017-1024, XP002347077 Tabellen 1,2,4	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/10/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gault, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	C. BIANCHINI, C.A. GHILARDI, A. MELI, S. MIDOLLINI, A. ORLANDINI: "Reactivity of Copper(I) tetrahydroborates toward CO ₂ and COS. Structure of (triphos)Cu(nl-02CH)" INORG. CHEM., Bd. 24, Nr. 6, 1985, Seiten 924-931, XP002347078 Seite 925 Seiten 927-928; Verbindungen 7,8,10-14	1,2
X	B. BEGUIN, B. DENISE, R.P.A. SNEEDEN: "Hydrocondensation of CO ₂ . II. Reaction of carbon dioxide and carbon monoxide with 'HCuPPh3!'" J. OF ORGANOMET. CHEM., Bd. 208, 1981, Seiten C18-C20, XP002347079 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,2
X	N. MARSICH, A. CAMUS, G. NARDIN: "Reaction of carbon dioxide with arylcopper(I) complexes containing tertiary phosphines" J. ORGANOMETAL. CHEM., Bd. 239, 1982, Seiten 429-437, XP002347080 in der Anmeldung erwähnt Seite 435, letzter Absatz	1,2
A	C. BIANCHINI, C.A. GHILARDI, A. MELLI, S. MIDOLLINI, A. ORLANDINI: "Facile reduction of carbon dioxide, carbonyl sulfide and carbon disulfide by copper(I) borohydride. X-ray crystal structure of the complex '(triphos)Cu(02CH)!" J. ORGANOMETAL. CHEM., Bd. 248, 1983, Seiten C13-C16, XP002347081 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,2
A	WO 03/053895 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Ansprüche 1,9	1-12
A	MJ. MOUCHE, JL. MERMET, M. ROMAND, M. CHARBONNIER: "Metal-organic chemical vapor deposition of copper using hydrated copper formate as a new precursor" THIN SOLID FILMS, Bd. 262, 1995, Seiten 1-6, XP002347082 in der Anmeldung erwähnt Seite 1	9-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014275

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03053895	A	03-07-2003	AU 2002357160 A1 09-07-2003
			CN 1602314 A 30-03-2005
			EP 1461345 A2 29-09-2004
			JP 2005513117 T 12-05-2005
